現場の諸問題

NMR 手法の状態分析への応用例*

近年、物質の成分組成だけでなく、ある注目すべき化学種の存在状態を把握し、その機能発現の機構や、物質全体としての物性を解明したい、といったニーズは、企業の研究開発現場でも高まっていると感じられる。各種の核磁気共鳴 (NMR) 手法は、そのような状態分析に広く活用されている。NMR 手法をこの種の問題に使う場合、その最大の利点の一つとして、横緩和時間 (または線幅) が、分子運動性を極めて敏感に反映するので、固体/液体の区別を明瞭にし得る点を指摘することができる。この長所を利用した、筆者らの NMR 装置の利用に関し、二つの事例における工夫を紹介したい。

その第一は、水の状態分析を目的とした、物質の凍結現象を記録するシステムの製作に関してである¹⁾。20 MHz の広幅パルス NMR を中心としてブロック・ダイアグラムを Fig. 1 に示す。試料は、平底の外径 7mm のガラス管の底に称取する。冷却は、デュワーびん中の液体窒素ガスを吹込んで発生するガスによる。温度は、熱電対を直接試料に接触させて測定する。2~3 秒ごと

Fig. 1 広幅 NMR による凍結現象記録システム
1: 試料, 2: 磁石, 3: 冷却・加温, 4: 発信器,
5: 受信器, 6: 熱電対, 7: トリガー, 8: バス・
ライン

の 90°パルス後の FID 曲線を、通常 2 μ 秒刻みで、その時の熱電対起電力とともに、波形記憶装置に AD 変換し記憶させる。このデータをミニコンピュータで読み出し、感度補正の後、液体、固体の成分に分け、さらに Curie 則の補正を施す。このようなデータ処理を各パルスごとに行ない、各温度ごとの不凍水量 (液体量) を蓄積する。最終的には、別に求めた 試料の乾物重量 (dry matter) から、不凍水量を 乾量基準 ($\text{gH}_2\text{O/gDM}$) に直し、この値の温度に対する変化曲線を、片対数グラフの形でプロットする。これを、凍結または解凍曲線と呼ぶ。

このような分析は、熱分析と併用するなどにより、食品等の不均一複合系の水分特性を把握し、その物性を評価する上で有力であるが、凍結現象を観測していることから、直接的には、凍結乾燥性の評価やその工程検討²⁾、さらには、凍結保存の研究に役立つと期待される。一例として、Fig. 2 に、市販フリーズ・ドライ・コーヒーの水溶液の凍結曲線を示す。-20°C 以下で、不凍水量レベルは約 0.3 $\text{gH}_2\text{O/gDM}$ であるが、その高温側では不凍水量が増加する。実際には、この温度以上で乾燥させると、系の粘性が低下し、芳香の散逸と溶解性の低下を招く³⁾。

このシステムを製作する上での最大の難題の一つは、試料中に挿入した熱電対が、波形記憶装置と NMR 装置の水晶発振器由来のクロック・パルスを受信するために、それが FID 曲線の観測を不可能にするほどの大きなノイズとなることであった。これは、熱電対をアルミ・テープで被い、それを接地して遮蔽し、さらに、それを通

Fig. 2 コーヒーの凍結-解凍曲線

*: ノイズ

* Applications of NMR methods to state analyses¹⁾

じて熱が試料に流入するのを防ぐため、先端部付近を断熱材で包むことで解決できた。

第2は、参考までに、市販の高分解能 NMR 装置を用いて、広幅スペクトルを測定した場合について述べる。高磁場であるほど、一般に感度が高く、希薄水溶液の不凍水量の測定や、溶液中の高分子の分子運動束縛部由来の信号の分離検出が可能である。筆者らは、抗腫瘍多糖類の水溶液中での存在状態の研究を行なう中で、最近、レンチナン分子 (β -1,6 分岐をもつ β -1,3 グルカン) の高次構造に関して、アルカリ濃度 0.1 規定前後の一重らせんから、中性での多重らせんへの変化が、pH 10 付近を中心とした転移現象であることを主張するとともに、中性水溶液中での、横緩和時間約 800 μ 秒の主鎖の固定構造の存在を明らかにすることができた⁹⁾。すなわち、レンチナンの 0.2% 希薄重水溶液の ^1H -NMR スペクトル (400 MHz) は、主鎖由来のブロード成分の上に、シャープな側鎖由来ピークが重なった形状を示す。このブロード成分は、スピン拡散現象により、吸収端をゲート付照射 (Presaturation) すると消える。両者の差スペクトルを Fig. 3 に示すが、線幅 ($W_{1/2}$) は約 400 Hz であり、 $T_2^* = 1/\pi W_{1/2}$ の関係から、横緩和時間を推算した。現在、類縁多糖であるカードラン、スクレログルカンとの比較を行なっている。

このような測定では、FID 曲線の減衰の速さと積算効率を考慮して、観測幅 (またはサンプリングの刻み、例えば 25 kHz (40 μ 秒) 程度)、観測パルスの間隔 (例えば 1 秒程度) などの設定に留意する必要がある。その他、Butterworth フィルターの特性に由来するベース・ラインの歪みの問題があるが、最近の Hoult らの研究では、受信器を ON にしてからサンプリング開始までのタイミ

Fig. 3 400 MHz 分光計による多糖の中性重水溶液の ^1H ブロード・スペクトル

*: ノイズ

ングを工夫することで解決している。

文 献

- 1) E. Suzuki and N. Nagashima: Chem. Lett. **1981**, 181; Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 2730 (1982); Applied Spectrosc. Rev. **20**, 1 (1984).
- 2) M. Karel: "Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods," (A. Spicer ed.), Applied Science Pub., p. 45 (1974); 鈴木, 薬学雑誌, **101**, 688 (1981).
- 3) 鈴木他: 第22回 NMR 討論会, No. 63, p. 243 (1983, 京都).
- 4) D.I. Hoult et al.: J. Magn. Reson. **51**, 110 (1953).
(味の素・中研, 鈴木栄一郎⁹⁾, 永嶋伸也*)

* Ei-ichiro SUZUKI, Ajinomoto Co. Inc., Central Research Laboratories, Suzuki-cho 1-1, Kawasaki 210